



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 43 01 438 C 2**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 10 M 169/00
F 16 C 33/66

②① Aktenzeichen: P 43 01 438.0-43
②② Anmeldetag: 20. 1. 93
④③ Offenlegungstag: 29. 7. 93
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 27. 5. 99

DE 43 01 438 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③⑩ Unionspriorität:

4-9329 22. 01. 92 JP
4-173093 30. 06. 92 JP

⑦③ Patentinhaber:

NTN Corp., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Glawe, Delfs, Moll & Partner, Patentanwälte, 80538
München

⑦② Erfinder:

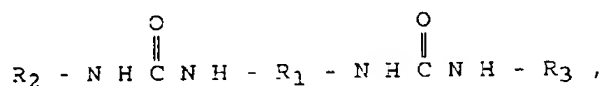
Asao, Mitsunari, Suzuka, Mie, JP; Hirano, Osamu,
Kuwana, Mie, JP; Mikami, Hidenobu, Kuwana, Mie,
JP

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

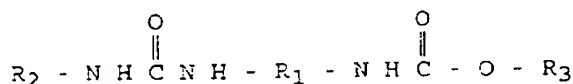
DE 42 17 565 A1
JP 01-2 59 097 A=Derwent Abstract 89-345397/47;
JP 03-2 00 898 A=Derwent Abstract 91-300349/41;

⑤④ Schmierstoff und dessen Verwendung

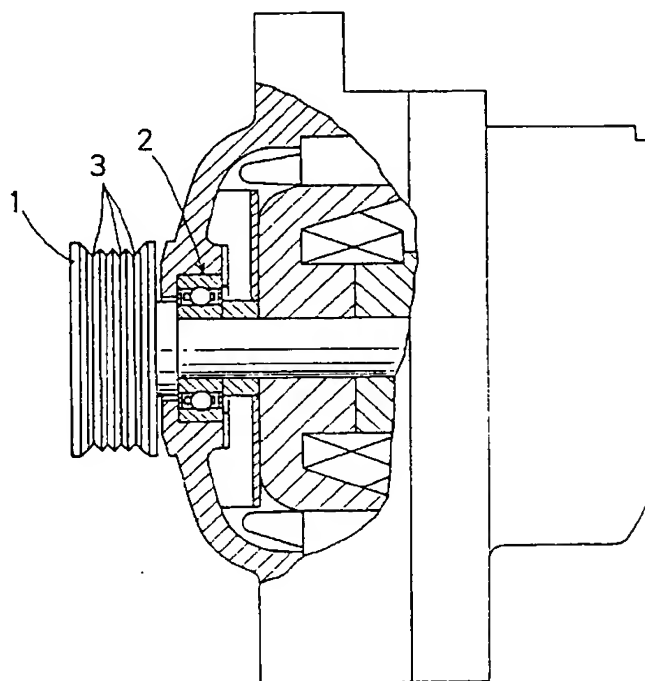
⑤⑦ Schmierstoff enthaltend
ein Grundöl in Form eines Gemisches aus einem Alkyldi-
phenyletheröl und einem Poly- α -olefinöl im Gewichtsver-
hältnis zwischen 20 : 80 und 80 : 20,
5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels aus einer aro-
matischen Diharnstoffverbindung der Formel



und/oder einer aromatischen Harnstoff-Urethanverbin-
dung der Formel



in denen R_1 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe
mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und R_2 und R_3 aromati-
sche Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 bis 20 Kohlenstoff-
atomen sind,
ein Passivierungsoxidationsmittel
und ein organisches Sulfonat.



DE 43 01 438 C 2

Die Erfindung betrifft einen Schmierstoff und dessen Verwendung in einem Wälzlager, beispielsweise zum Lagern der Rotorwelle von elektrischen Geräten und Hilfsaggregaten von Fahrzeugen, wie Lichtmaschinen, Elektromagnetkupplungen und leerlaufenden Riemenscheiben.

In der Praxis wird immer mehr nach kompakten, leichten und geräuscharmen Kraftfahrzeugen verlangt. Im Hinblick auf diese Forderung müssen elektrische Geräte und andere Hilfsaggregate von Kraftfahrzeugen ihrerseits kompakt und von niedrigem Gewicht sein. Außerdem muß der Motorraum ausreichend abgedichtet sein. Andererseits sollen solche Geräte ein hohes Leistungsvermögen und einen hohen Wirkungsgrad haben. Beispielsweise geht im Falle von Lichtmaschinen der Trend dahin, ein kompaktes Gerät vorzusehen und dieses mit höherer Drehzahl anzutreiben, um die durch die kompakte Größe bedingte Senkung der abgegebenen Leistung zu kompensieren.

Fig. 1 zeigt eine Riemenscheibe 1 einer Kraftfahrzeuglichtmaschine, die für einen Betrieb mit hoher Drehzahl ausgelegt ist. Dabei ist die Riemenscheibe 1 über ein Wälzlager 2 gelagert, bei dem es sich um ein mit Schmierstoff abgedichtetes Lager handelt, bei dem Schmierstoff in dem Lager dicht untergebracht ist, um während des Betriebs mit hoher Drehzahl eine ausreichende Schmierung zu gewährleisten.

Um bei dieser Anordnung etwaige Minderungen der Übertragungsleistung zu kompensieren, die auf den Einsatz einer kleineren Riemenscheibe 1 zurückgehen, sind an der Riemenscheibe 1 mehrere Nuten 3 im Bereich des Eingriffes mit dem Übertragungsriemen ausgebildet, und es wird mit einer verhältnismäßig hohen Riemen Spannung gearbeitet. Das in der Nähe des Motors sitzende Lager 2 rotiert daher mit hoher Drehzahl bei hohen Temperaturen, und es ist einer großen Belastung ausgesetzt.

Es ist bekannt, daß die Lebensdauer eines solchen beispielsweise für Lichtmaschinen verwendeten Lagers bei Einsatz von konventionellem Fett die Tendenz hat, dadurch verkürzt zu werden, daß es an seiner Wälzfläche aufgrund des Arbeitens mit hoher Drehzahl bei hoher Last zu Abblättern kommt. Ein solches die Lebensdauer des Lagers verkürzendes Abblättern stellt ein spezielles zerstörendes Phänomen dar, das sich abrupt tief innerhalb des Lagerwerkstoffes entwickelt, und das sich damit von dem gewöhnlichen Abblättern unterscheidet, das an den Wälzflächen oder in Oberflächenschichten aufgrund von Metallermüdung auftritt. Kommt es bei einem Lager zu einem solchen Abblättern, besteht die Tendenz, daß die Lebensdauer des Lagers kürzer als die errechnete Lebensdauer eines herkömmlichen, mit Schmierstoff abgedichteten Lagers wird.

Es wurde festgestellt, daß ein solches Abblättern auf den nachstehenden Mechanismus zurückzuführen ist: Aufgrund der hohen Drehzahl vibriert das Lager; die Vibrationen bewirken einen Verschleiß der Wälzfläche zu einer Spiegelfläche; dadurch wird eine neue Oberfläche geschaffen, die als Katalysator wirkt und den Schmierstoff zersetzt, wodurch Wasserstoff erzeugt wird; der Wasserstoff dringt in den Stahl des Lagers ein, wodurch eine Versprödung des Stahls (nachstehend auch als Wasserstoffsprödigkeit bezeichnet) verursacht wird. Dies führt zum Abblättern. Um ein solches Abblättern zu verhindern, wurde vorgeschlagen, die Stahloberfläche einer Inaktivierungsbehandlung, beispielsweise einer Schwärzungsbehandlung, zu unterziehen (JP-OS 2-190615).

Als andere Lösung dieses Problems wurde ein Schmierstoff vorgeschlagen, der Phenylether als ein Grundöl enthält, das eine hohe Bindfestigkeit mit Bezug auf Wasserstoff hat (JP-OS 3-250094). Der Phenyletheröl als ein Grundöl enthaltende Schmierstoff hat jedoch keine ausreichend guten Viskositäts/Temperatur-Eigenschaften, um in ausreichenden Mengen der Wälzfläche eines Lagers zugeführt werden zu können. Ein Lager, in dem ein solcher Schmierstoff dicht untergebracht ist, neigt daher beim Arbeiten mit hoher Drehzahl unter hoher Last zum Fressen, insbesondere in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen der Stirnfläche des Lagerkäfigs und der Abdichtung.

Es war auch schwierig, mit dem oben beschriebenen Schmierstoff, der Phenylether als Grundöl enthält, eine Versprödung durch Wasserstoff zu verhindern. Weil ferner ein Wälzlager für elektrische Teile und Zusatzaggregate von Kraftfahrzeugen unter sehr unterschiedlichen Bedingungen eingesetzt wird, muß das Lager eine hohe Rostbeständigkeit aufweisen, so daß es selbst dann rostfrei gehalten wird, wenn es Schmutzwasser oder dergleichen ausgesetzt ist.

In der nicht vorveröffentlichten DE 42 17 565 A1 ist eine Schmiermittelzusammensetzung für Hochtemperatur-, Hochgeschwindigkeits- und Hochbelastungslager bekannt, die als Basisöl ein Gemisch aus einem Alkyldiphenyletheröl und einem synthetischen Kohlenwasserstofföl wie Poly- α -olefinöl, eine aromatische Diharnstoffverbindung als Verdickungsmittel, ein Passivierungsoxidationsmittel und ein organisches Sulfonat als Rostinhibierungsadditiv enthält, wobei die Diharnstoffverbindung mindestens 5 Mol% an linearen Alkylgruppen enthält.

Aus JP 01 259 097 A ist eine Schmierstoffzusammensetzung bekannt, die ein Grundöl aus einem Gemisch von Alkyldiphenyletherölen und Poly- α -olefinen sowie ferner ein Diharnstoffverdickungsmittel aufweist. Das Schmiermittel ist zur Erzielung einer hohen Verdampfungs- und Oxidationsfestigkeit bei hohen Temperaturen sowie gute Scherfestigkeit und Adhäsion ausgelegt. Spezielle Zusammensetzungen und/oder weitere Zusätze, die gezielt der Oberflächenversprödung durch aktiven Wasserstoff entgegenwirken sollen, sind nicht offenbart.

Aus JP 03 200 898 A ist ein Schmierstoff mit Rostschutzeigenschaften bekannt, bestehend aus einem Grundöl, Diharnstoffverdickungsmittel, Passivierungsmittel und organischen Sulfonaten. Das Grundöl kann unter anderem ein Alkyldiphenylether oder Poly- α -olefin sein, die Mischung beider ist jedoch nicht offenbart. Das Problem der Oberflächenversprödung von Wälzlageroberflächen durch bei der Zersetzung des Schmierstoffs freigesetzten Wasserstoff, und Mittel zur Lösung dieses Problems, sind nicht angesprochen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen besonders für gekapselte Wälzlager geeigneten Schmierstoff zu schaffen, bei dem eine Versprödung der Lagerflächen durch Wasserstoff auch bei Betrieb mit hoher Drehzahl und hoher Last vermieden wird, der dauerhaft ist, und auch eine gute Rostschutzwirkung hat.

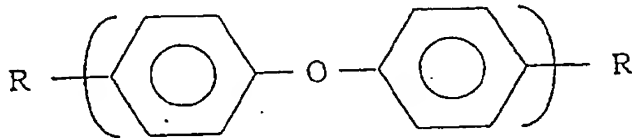
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den im Anspruch 1 angegebenen Schmierstoff gelöst. Anspruch 2 bezieht sich auf die bevorzugte Verwendung des Schmierstoffs.

Von besonderer Bedeutung für die Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe ist die Verwendung eines Gemisches aus einem Alkyldiphenyletheröl und einem synthetischen Kohlenwasserstofföl wie Poly- α -olefinöl, wodurch die Neigung zur Erzeugung von freiem Wasserstoff durch Zersetzung des Schmierstoffes wesentlich herabgesetzt wird, in Kombina-

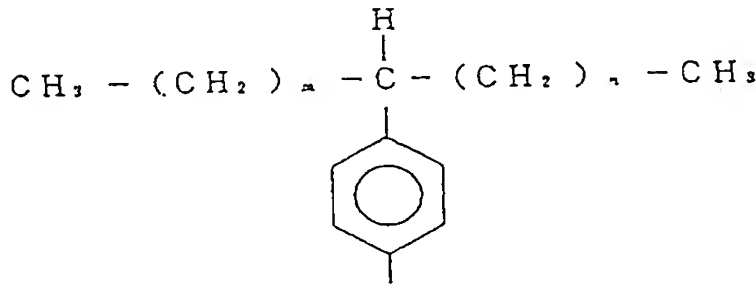
tion mit der Verwendung eines Passivierungsoxidationsmittels, welches die Bildung von schmiermittelfreien Metalloberflächen, die als Katalysator für die Wasserstoffreisetzung wirken können, verhindert.

Der Schmierstoff weist somit erfindungsgemäß ein Grundöl in Form eines Gemisches aus einem Alkyldiphenyletheröl und einem Poly- α -olefinöl im Gewichtsverhältnis zwischen 20 : 80 und 80 : 20, 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels, das aus einer aromatischen Diharnstoffverbindung und/oder einer aromatischen Harnstoff-Urethanverbindung der angegebenen Formel besteht ein Passivierungsoxidationsmittel und ein organisches Sulfonat auf.

Akyldiphenyletheröle der vorliegend verwendeten Art werden erhalten, indem ein Mol eines Diphenylethers und 1 bis 3 Mol eines α -Olefins mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen umgesetzt werden. Ein typisches Alkyldiphenyletheröl hat die Formel:



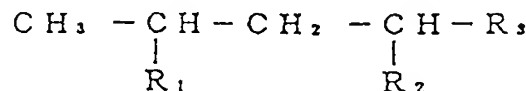
wobei R eine geradkettige Alkylgruppe ist, die an eine aromatische Gruppe in der nachstehend gezeigten Weise gebunden ist



wobei m und n der Alkylgruppe eine ganze Zahl zwischen 9 und 15 darstellen.

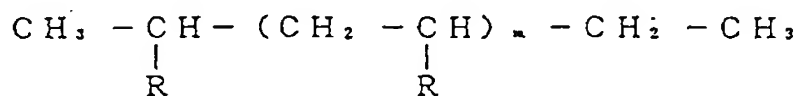
Poly- α -olefinöle, wie sie vorliegend benutzt werden; werden dadurch erhalten, daß Wasserstoffatome den endständigen Doppelbindungen eines α -olefins in Form eines niedrigen Polymers zugefügt werden. Die folgenden Formeln (I), (II), (III) und (IV) stellen einige Beispiele dafür dar.

(I)

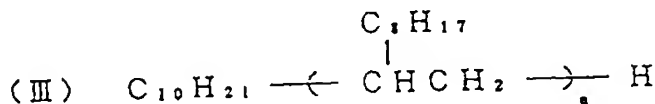


(wobei R₁, R₂, R₃ = C_nH_{2n+1} (n stellt eine ganze Zahl zwischen 6 und 14 dar))

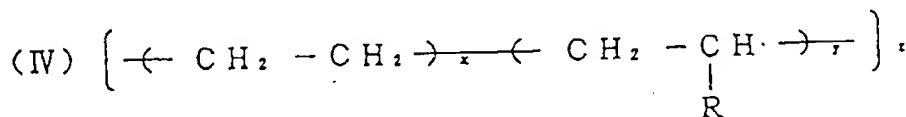
(II)



(wobei m eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt; R = C_nH_{2n+1} (n stellt eine ganze Zahl zwischen 6 und 14 dar))



(wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt)

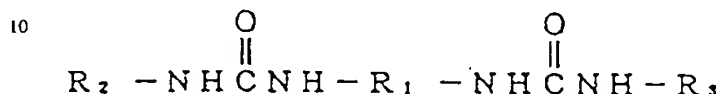


(wobei x und y eine ganze Zahl von 1 bis 3 darstellen; z eine ganze Zahl von 3 bis 30 darstellt; R = C_nH_{2n+1} (n stellt eine ganze Zahl von 1 bis 8 dar))

Das vorliegend verwendete Grundöl enthält ein Alkyldiphenyletheröl und ein Poly- α -olefinöl im Gewichtsverhältnis von 20 : 80 bis 80 : 20. Wenn das Verhältnis an Poly- α -olefinöl in dem Grundöl unter dem vorstehend genannten unteren Grenzwert liegt, sind die Betriebseigenschaften bei niedriger Temperatur unbefriedigend. Liegt das Verhältnis über dem

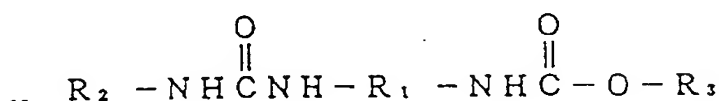
genannten oberen Grenzwert, wird die Wärmebeständigkeit unzureichend. Um die Menge an Wasserstoff zu minimieren, die bei der Zersetzung des Schmierstoffes erzeugt werden kann, sollte das Verhältnis von Alkyldiphenyletheröl zu Poly- α -olefinöl vorzugsweise bei 50 : 50 oder höher liegen.

- Eine aromatische Diharnstoffverbindung, wie sie vorliegend als Verdickungsmittel verwendet wird, ist eine Verbindung mit zwei Harnstoffbindungen (-NHCONH-) in jedem Molekül, und sie läßt sich durch die nachstehende Formel ausdrücken. Bei der Herstellung des Schmierstoffes wird die Diharnstoffverbindung erhalten, indem ein Monoamin und ein aromatisches Diisocyanat in dem Grundöl als Lösungsmittel vermengt werden, so daß sie sich in dem Grundöl fein abtrennen können.



- (wobei R1 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und R2 und R3 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen).

- Eine aromatische Harnstoff-Urethanverbindung der vorliegend als weiteres Verdickungsmittel verwendeten Art ist eine Verbindung, deren Moleküle sowohl Harnstoffbindungen (-NHCONH-) als auch Urethanbindungen (-NHCOO-) aufweisen und die durch die folgende Formel dargestellt werden kann. Die Verbindung wird erhalten, indem Isocyanat mit Alkohol und Amin in Toluol oder Grundöl als Lösungsmittel umgesetzt wird, so daß sie sich in dem Toluol oder Grundöl in feiner Form abtrennt.



(wobei R1 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und R2 und R3 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen).

- Die aromatische Diharnstoffverbindung und/oder die aromatische Harnstoff-Urethanverbindung werden in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-% mit Bezug auf das Grundöl zugesetzt. Ein Schmierstoff, der erhalten wird, indem weniger als 5 Gew.-% aromatische Diharnstoffverbindung oder aromatische Harnstoff-Urethanverbindung zugesetzt werden, würde in den flüssigen Zustand übergehen und unzureichende Viskosität aufweisen. Bei einem Zusatz von mehr als 40 Gew.-% Verdickungsmittel würde der Schmierstoff unerwünscht fest.

- Bei dem vorliegend vorgesehenen Passivierungsoxidationsmittel handelt es sich um ein Oxidationsmittel zum Passivieren der Oberfläche eines Metalls, beispielsweise Stahl, aus dem das Wälzlager gefertigt ist. Es können kathodisch depolarisierende anorganische Antikorrosionsmittel wie Nitrite, Nitrate, Chromate, Phosphate, Molybdate oder Wolframate verwendet werden.

- Bei dem vorliegend eingesetzten organischen Sulfonat handelt es sich um eine Verbindung der allgemeinen Formel RSO_3M in Form einer öllöslichen oberflächenaktiven Verbindung, deren Moleküle eine organische Sulfonsäure (RSO_3) mit polaren Gruppen (SO_3^{2-}) und einer lipophilen Gruppe (R) aufweisen, wobei M ein Erdalkalimetall, wie Ba, Zn oder Ca, oder ein Metall wie Pb, Na oder Li, oder ein Amin ist. Bei der organischen Sulfonsäure kann es sich insbesondere um Petrosulfonsäure, Akybenzosulfonsäure oder Dinonylnaphtalensulfonsäure handeln.

Um die Verschleißfestigkeit des vorliegend vorgesehenen Schmierstoffes zu erhöhen, sollten vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% eines Extremdruck-Zusatzstoffes, wie Zinkdithiophosphat, zugesetzt werden.

- Es ist davon auszugehen, daß die Wälzfläche eines bei hoher Drehzahl und mit hoher Last arbeitenden Lagers ständig einem Spiegelverschleiß durch die Vibrationen während der Drehung der Wälzelemente ausgesetzt ist, die sich mit hoher Geschwindigkeit und in Reibkontakt mit der Wälzfläche abwälzen. Eine neue Oberfläche, die aufgrund des Verschleißes ausgebildet wird, wirkt als Katalysator, der eine chemische Zersetzung des Schmierstoffes hervorruft. Wenn sich der Schmierstoff zersetzt, wird eine große Menge an Wasserstoff in dem Bereich erzeugt, wo die neue Oberfläche ausgebildet wird.

Solcher Wasserstoff kann in den Stahl eindringen und zu Stellen diffundieren, wo sich Zugbeanspruchungen konzentrieren. Tief innerhalb der Metalloberfläche, wo Beanspruchungskonzentrationen vorhanden sind, werden hohe Drücke aufgrund der Bildung von Wasserstoffmolekülen erzeugt; diese verursachen Risse, die zur Zerstörung des Lagers führen können.

- Anhand der Fig. 2 sei erläutert, wie das Lager nach der vorliegenden Erfindung die Versprödung durch Wasserstoff verhindert.

- Die Oberfläche eines Substrats 4 des Wälzlagers ist mit einem passivierten Film 5 beschichtet, bei dem es sich um ein Metalloxid handelt, das von einem Passivierungsoxidationsmittel gebildet wird. Sulfongruppen 6a eines organischen Sulfonats 6 werden von diesem Film in einer einmolekularen Schicht stark adsorbiert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der passivierte Film 5 eine polarisierte Struktur hat und daher zur Wechselwirkung mit den eine Polarität aufweisenden Sulfongruppen 6a neigt. Das organische Sulfonat 6 ist so ausgerichtet, daß seine lipophilen Gruppen 6b nach außen weisen. Daher wird ein Ölfilm 7 aus Grundöl in stabiler Weise außerhalb der lipophilen Gruppen 6b gebildet.

- Wenn bei dieser Anordnung die (in Fig. 2 nicht veranschaulichten) Wälzkörper mit der Oberfläche des Substrats 4 in Reibkontakt kommen, ist, selbst wenn der Ölfilm 7 verschwindet, eine Oberfläche 8 noch immer von dem passivierten Film 5 überdeckt. Selbst wenn der passivierte Film 5 abgeschält werden sollte, so daß die neue Oberfläche 8 freigelegt wird, hält das in dem Grundöl befindliche Alkyldiphenyletheröl aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften die Erzeugung von Wasserstoff auf einem Kleinstwert. Insbesondere hat ein Alkyldiphenyletheröl eine höhere Bindungsdissoziationsenergie für C-H, C-C und C-O als ein Ester, und es ist infolgedessen schwer zu zersetzen.

Des weiteren ist davon auszugehen, daß das organische Sulfonat 6 auf dem passivierten Film 5 aufgebrochene Teile des Ölfilms 7 rasch repariert. Dadurch wird eine Versprödung durch Wasserstoff weiter entgegengewirkt.

Ein mit dem erfindungsgemäßen Schmierstoff abgedichtetes Wälzlager wird frei von Abblättern an der Wälzfläche aufgrund von Wasserstoffsprödigkeit selbst bei hohen Drehzahlen und starker Belastung gehalten, und es ist infolgedessen dauerhaft. Des weiteren hat es eine hohe Korrosionsbeständigkeit, was zu einer Verlängerung der Lebensdauer gleichfalls beiträgt. Ein Lager mit dem Schmierstoff nach der Erfindung eignet sich in besonderer Weise für eine Lichtmaschine.

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung sind nachstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine teilweise aufgeschnittene Ansicht einer Lichtmaschine und ihres Lagers,

Fig. 2 eine schematische Darstellung des Mechanismus, mittels dessen eine Versprödung durch Wasserstoff an der Oberfläche des Lagersubstrats verhindert wird, und

Fig. 3 schematisch eine Meßvorrichtung zum Messen von Reibungskoeffizienten.

Beispiele 1 und 2

Ein Alkyldiphenyletheröl und ein Poly- α -olefinöl wurden unter Bildung von Grundölen in den in der Tabelle 1 angegebenen Verhältnissen gemischt. Ein Mol 4, 4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde in einer ersten Hälfte jedes Grundöls gelöst, während zwei Mol Monoamin (Paratoluidin) in der zweiten Hälfte jedes Grundöls gelöst wurden. Dann wurde die zweite Hälfte der ersten Hälfte zugesetzt, während das Gemisch gerührt wurde. Die Mischung wurde 30 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt, um die Reaktion ablaufen zu lassen. Dann wurden dem Gemisch 0,5 Gew.-% Phenothiazin als Anti-Oxidationsmittel zugesetzt, wobei das Gemisch 10 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt wurde. Nach dem Abkühlen wurden dem Gemisch 1 Gew.-% Zinksulfonat, 1 Gew.-% mehrwertiger Alkoholester und 0,5 Gew.-% Natriumnitrit zugesetzt, und das Gemisch wurde weiter gerührt. Das Gemisch wurde dann unter Verwendung einer Dreiwalzenmühle homogenisiert, um für eine geeignete Konsistenz zu sorgen. Die Konsistenz, der Tropfpunkt und der Reibungskoeffizient wurden für jeden der so erhaltenen Schmierstoffe gemessen. Außerdem wurde die Dauerhaftigkeit jedes Schmierstoffes getestet, indem ein Lager, in welchem der betreffende Schmierstoff untergebracht war, in eine Lichtmaschine eingebaut wurde. Des weiteren wurden Rosttests durchgeführt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Konsistenz: Gemessen gemäß JIS K2220 5.3

Tropfpunkt: Die Temperatur (°C), bei welcher der Schmierstoff schmilzt und unter dem Einfluß der Schwerkraft zu tropfen beginnt, wurde mittels des Schmierstoff-Tropfpunkt-Testverfahrens gemäß JIS K2220 5.4 gemessen.

Reibungskoeffizient: Entsprechend Fig. 3 wurde ein Filz 11, auf den jeweils eine Probe des Schmierstoffes aufgebracht war, so angeordnet, daß er mit dem unteren Teil eines Ringes 10 (40 mm Durchmesser, 4 mm Dicke, SUJ2) in Reibkontakt gebracht wurde. Der Ring 10 war an einer Motorwelle 9 befestigt, und der Ring 10 wurde mit einer Drehzahl von 1000 Umdrehungen/min gedreht, während eine Kugel 13 (6,35 mm Durchmesser, SUJ2), die an einer Platte 12 befestigt war, gegen das obere Ende des Ringes 10 gedrückt wurde. Die aufgrund der Reibung erzeugte Kraft F wurde unter den nachstehenden Bedingungen gemessen, und der Reibungskoeffizient wurde aus der Kraft F errechnet.

Messdauer: Die Messung erfolgte 5 Minuten nach dem Beginn der Drehbewegung; Last: 9,8 N; Temperatur: Raumtemperatur.

Rosttest: Der Test wurde unter härteren Bedingungen als der Rosttest gemäß ASTM D 1743 durchgeführt. In dem Versuch wurden 1,6 bis 1,9 g jeder Schmierstoffprobe in einem Lager 6302 dicht untergebracht, und eine Gummidichtung wurde auf das Lager aufgesetzt. Das Lager wurde zunächst bei einer Drehzahl von 1800 Umdrehungen/min eine Minute lang unter Aufbringen einer Axiallast von 39,2 N eingelaufen. Nach Einspritzen von 0,5 ml von dreiprozentigem Salzwasser in das Lager wurde das Lager weitere drei Minuten lang bei 1800 Umdrehungen/min und einer Axiallast von 39,2 N gedreht. Das Lager wurde in einen Exsikkator eingebracht und dort 100 Stunden lang bei 40°C belassen. Dann wurde der Lagerinnenring in Umfangsrichtung in 22 gleiche Abschnitte unterteilt, während der Lageraußenring in 30 gleiche Abschnitte unterteilt wurde. Die Anzahl der Abschnitte, bei denen Rost zu beobachten war, wurde gezählt. Dieser Test wurde viermal durchgeführt, und der Mittelwert der Anzahlen in den vier Versuchen ist in der Tabelle als Rostwert angegeben.

Ein Dauerhaftigkeitstest wurde an einer Lichtmaschine wie folgt durchgeführt: Jede Schmiernittelprobe wurde in dem Wälzlager 2 dicht untergebracht, das nahe der Riemenscheibe 1 der Lichtmaschine gemäß Fig. 1 saß. Der Lebensdauertest wurde n Male ausgeführt. Das Lager wurde mit einer Drehzahl von 1800 Umdrehungen/min rotiert, wobei die auf die Riemenscheibe 1 einwirkende Last auf 330 kg eingestellt war. Die (als Abblätterzeit bezeichnete) Zeit, die verstreicht, bis die von einem Vibrationsdetektor gemessene Vibration des Lagers aufgrund von Abblättern einen vorbestimmten Wert übersteigt und die Lichtmaschine schließlich stehenbleibt, wurde gemessen. Der Mittelwert dieser Abblätterzeiten in den n Tests ist in der Tabelle als eine durch Abblättern bestimmte Lebensdauer angegeben. Ferner wurde die (als Freßdauer bezeichnete) Zeit gemessen, die verstreicht, bis das Drehmoment des Lagers aufgrund einer Verschlechterung des Schmierstoffes in dem Lager so weit zunimmt, daß der Strom, der in den die Lichtmaschine antreibenden Motor fließt, einen Grenzwert überschreitet. Der Mittelwert der Freßdauern in den n Tests ist in der Tabelle als eine durch Fressen bestimmte Lagerlebensdauer angegeben.

Um auch die Beziehung zwischen dem Gehalt an Grundöl und dem Reibungskoeffizienten zu prüfen, wurde das folgende Experiment durchgeführt. Ein Alkyldiphenylether und ein Poly- α -olefinöl wurden in dem in Tabelle 2 angegebenen Verhältnis miteinander gemischt, und der Reibungskoeffizient dieses Gemisches wurde mittels der in Fig. 3 veranschaulichten Vorrichtung unter genau den gleichen Bedingungen gemessen, wie sie bei der zuvor geschilderten Messung vorhanden waren. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Beispiel 3

Ein Schmierstoff wurde in genau der gleichen Weise wie im Beispiel 1 mit der Ausnahme hergestellt, daß 1 Gewichtsprozent Zinkdithiophosphat als Extremdruck-Zusatzstoff zugegeben wurde.

Beispiel 4

Ein Alkyldiphenyletheröl und ein Poly- α -olefinöl wurden unter Bildung von Grundölen in den in der Tabelle 1 genannten Verhältnissen miteinander gemischt. Ein Mol an 4, 4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde in einer ersten Hälfte jedes Grundöls gelöst, während zwei Mol Monoamin (Paratoluidin) in der zweiten Hälfte jedes Grundöls gelöst wurden. Dann wurde die zweite Hälfte der ersten Hälfte zugesetzt, während das Gemisch gerührt wurde. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt, um die Komponenten miteinander reagieren zu lassen und dem Grundöl eine aromatische Diharnstoffverbindung zuzusetzen; 0,5 Gew.-% Phenothiazin wurden in dieses Gemisch als Anti-Oxidationsmittel eingebracht, wobei das Gemisch 10 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt wurde. Nach dem Abkühlen wurden dem Gemisch 3 Gew.-% Bariumsulfonat zugesetzt, und es wurde weiter gerührt. Das Gemisch wurde dann mittels einer Dreiwalzenmühle homogenisiert, um einen Schmierstoff zu erhalten. Der so gewonnene Schmierstoff und das Wälzlager, in den der Schmierstoff unter Abdichtung eingebracht wurde, wurden dann genau den gleichen Versuchen wie im Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 5 und 6

1 Mol Hydrochinon wurde in Toluol dispergiert, und 2 Mol 2,4-Toluylendiisocyanat wurden tropfenweise zugegeben. Das so erhaltene Gemisch wurde 60 Minuten lang gerührt, wobei eine Temperatur von etwa 50°C aufrechterhalten wurde. Als Reaktionskatalysator wurde Triethylamin benutzt. Ferner wurde 1 Mol Anilin zugegeben, und das Gemisch wurde unter Aufrechterhaltung einer Temperatur von etwa 80°C 60 Minuten lang gerührt. Dann wurde 1 Mol Toluollösung, die mit Laurylamin gesättigt war, zugesetzt, und das Gemisch wurde 180 Minuten lang gerührt. Sodann wurde ein Verdickungsmittel in Form einer Harnstoff-Urethanverbindung zubereitet, dem so erhaltenen Verdickungsmittel wurde das Grundöl gemäß Tabelle 1 zugesetzt, bei dem es sich um ein Gemisch aus einem Alkyldiphenyletheröl und einem Poly- α -olefinöl sowie Phenothiazin als Anti-Oxidationsmittel handelt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in einen Kolben aus Emaille gegossen und in diesem über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde sie zwecks Befreiung von Lösungsmittel 30 Minuten lang in einen auf 150°C gehaltenen Muffelofen gegeben. Das resultierende Gemisch wurde mittels einer Dreiwalzenmühle homogenisiert, um einen Schmierstoff zu erhalten. Der so hergestellte Schmierstoff und ein Wälzlager, in welchem der Schmierstoff dicht untergebracht war, wurden den gleichen Tests wie im Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1

Als Grundöl wurde nur ein Alkyldiphenyletheröl benutzt. 1 Mol 4, 4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde in einer ersten Hälfte (in Gew.-%) des Grundöls gelöst, während 2 Mol Monoamin (Paratoluidin) in der zweiten Hälfte des Grundöls gelöst wurden. Dann wurde die zweite Hälfte der ersten Hälfte unter Rühren zugesetzt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt, um die Komponenten miteinander reagieren zu lassen und dem Grundöl eine aromatische Diharnstoffverbindung zuzusetzen. 0,5 Gew.-% Phenothiazin wurden in das Gemisch als Anti-Oxidationsmittel eingegeben, und das Gemisch wurde 10 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden dem Gemisch 0,5 Gew.-% Natriumnitrit zugesetzt, und das Gemisch wurde mittels einer Dreiwalzenmühle homogenisiert, um einen Schmierstoff zu erhalten. Der so gewonnene Schmierstoff und ein Wälzlager, in den der Schmierstoff unter Abdichtung eingebracht war, wurden den gleichen Tests wie in Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Als Grundöl wurde nur ein Poly- α -olefinöl verwendet. 1 Mol 4, 4'-Diphenylmethandiisocyanat wurde in einer ersten Hälfte (in Gew.-%) des Grundöls gelöst; während 2 Mol Monoamin (Cyclohexylamin) in der zweiten Hälfte des Grundöls gelöst wurden. Dann wurde die zweite Hälfte zu der ersten Hälfte unter Rühren zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt, um die Komponenten miteinander reagieren zu lassen und dem Grundöl eine alicyclische Diharnstoffverbindung zuzusetzen. 0,5 Gew.-% Phenothiazin wurden dem Gemisch als Anti-Oxidationsmittel zugesetzt, und das Gemisch wurde 10 Minuten lang bei 100 bis 120°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch mittels einer Dreiwalzenmühle homogenisiert, um einen Schmierstoff zu erhalten. Der so gewonnene Schmierstoff und ein Wälzlager, in dem der Schmierstoff unter Abdichtung eingebracht war, wurden den gleichen Versuchen wie im Beispiel 1 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiele 3 und 4

Grundöle mit einem Alkyldiphenyletheröl und einem Mineralöl oder einem Polyolesteröl und einem Verdickungsmittel wurden in den gleichen Verhältnissen wie im Vergleichsbeispiel 1 miteinander gemischt. Das so erhaltene Gemisch wurde unter Bildung von Schmierstoffen homogenisiert.

Diese Schmierstoffe wurden in Wälzlager dicht untergebracht und den oben erläuterten Rost- und Lichtmaschinen-tests unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Wie aus den Versuchsergebnissen der Tabellen 1 und 3 zu erkennen ist, zeigten die Vergleichsbeispiele 1 und 2, bei de-

nen nicht ein Alkyldiphenyletheröl und ein Poly- α -olefinöl als Grundöl in den vorliegend definierten Mengen miteinander vermischt waren, und die Vergleichsbeispiele 2 bis 4, bei denen kein Passivierungsoxidationsmittel vorgesehen war, schlechte Werte mindestens hinsichtlich des Reibungskoeffizienten, des Rostverhaltens und der Dauerhaftigkeit im Lichtmaschinen-test. Andererseits zeigten die Beispiele 1 bis 6, bei denen ein vorbestimmtes Grundöl und ein Verdickungsmittel, ein Passivierungsoxidationsmittel und ein organisches Sulfonat in vorbestimmten Verhältnissen vorgesehen waren, hinsichtlich aller Versuchsbedingungen befriedigende Ergebnisse. Insgesamt wurden im Beispiel 3 besonders günstige Ergebnisse erzielt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel Nr.		1	2	3	4	5	6
Zusammensetzung des Grundöls (Gew.%)	Alkyldiphenyl-etheröl	80	50	80	20	80	20
	Poly- α -olefin-öl	20	50	20	80	20	80
	Viskosität bei 40°C (cSt)	72,3	51,2	72,3	58	72,3	58
Zusammensetzung (Gew.%)	Grundöl	74,5	74,5	73,5	73,5	77,5	76,5
	Verdickungs- mittel	aromat. Diharnstoffverbindung	23	23	23	--	--
		aromat. Harnstoff-Urethanverbind.	--	--	--	20	20
	Passivierungs-oxidationsmittel organ. Sulfonat \clubsuit		A: 0,5 B: 1 C: 1	A: 0,5 B: 1 D: 1	A: 0,5 C: 3 D: 1	A: 1 B: 1 C: 0,5	A: 0,5 C: 3
	Extremdruckzusatz \clubsuit		--	--	E: 1	--	--
Konsistenz		300	300	292	296	290	285
Tropfpunkt (°C)		240	244	240	240	über 300	über 300
Reibungskoeffizient		0,057	0,065	0,031	0,067	0,060	0,065
Abblättern		kein	kein	kein	kein	kein	kein
Lebensdauertest an Lichtmaschine (Freßdauer in Std.)		887 (n=9)	747 (n=3)	900 (n=6)	779 (n=9)	850 (n=6)	870 (n=6)
Rostwert im Rosttest (n=4)		2	8	2	2	3	2

- \clubsuit A: Natriumnitrit
 B: Zinksulfonat
 C: Bariumsulfonat
 D: mehrwertiger Alkoholester
 E: Zinkdithiophosphat

Tabelle 2

Alkyldiphenyletheröl (Gehalt, Gew.%)	100	80	70	50	20	0
Poly- α -olefinöl (Gehalt, Gew.%)	0	20	30	50	80	100
Reibungskoeffizient	0,055	0,048	0,048	0,041	0,050	0,061

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

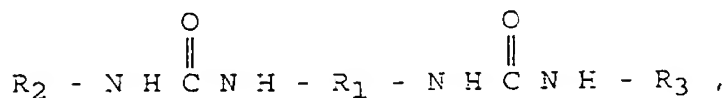
Tabelle 3

	Vergleichsbeispiel Nr.		1	2	3	4	
5	Zusammen- setzung des Grund- öls (Gew.%)	Alkyldiphenyletheröl		100	--	40	40
10		Poly- α -olefin- öl		--	100	--	--
15		Mineralöl		--	--	60	--
20		Polyesteröl		--	--	--	60
		Viskosität bei 40°C (cSt)		103	47,3	--	--
25	Zusammen- setzung (Gew.%)	Grundöl		76,5	80	80	80
30		Ver- dickungs- mittel	aromatische Diharnstoff- verbindung	23	--	20	20
35			alicyklische Diharnstoff- verbindung	--	20	--	--
40		Passivierungs- oxidationsmittel *		A: 0,5	--	--	--
		Extremdruckzusatz		--	--	--	--
45	Konsistenz		303	250	--	--	
	Tropfpunkt (°C)		über 260	über 260	--	--	
50	Reibungskoeffizient		0,077	0,071	--	--	
	Lebensdauertest (2) an Lichtmaschine (Freßlebensdauer in Std.) n=5		208	294	--	--	

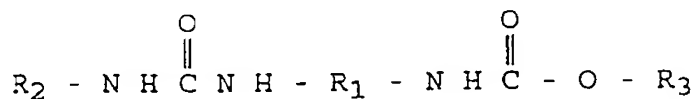
* A: Natriumnitrit

Patentansprüche

1. Schmierstoff enthaltend ein Grundöl in Form eines Gemisches aus einem Alkyldiphenyletheröl und einem Poly- α -olefinöl im Gewichtsverhältnis zwischen 20 : 80 und 80 : 20, 5 bis 40 Gew.-% eines Verdickungsmittels aus einer aromatischen Diharnstoffverbindung der Formel



und/oder einer aromatischen Harnstoff-Urethanverbindung der Formel



5

in denen R_1 eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe mit 7 bis 13 Kohlenstoffatomen und R_2 und R_3 aromatische Kohlenwasserstoffgruppen mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sind, ein Passivierungsoxidationsmittel und ein organisches Sulfonat.

2. Verwendung des Schmierstoffs nach Anspruch 1 in einem Wälzlager, in dem der Schmierstoff abgedichtet untergebracht ist.

10

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

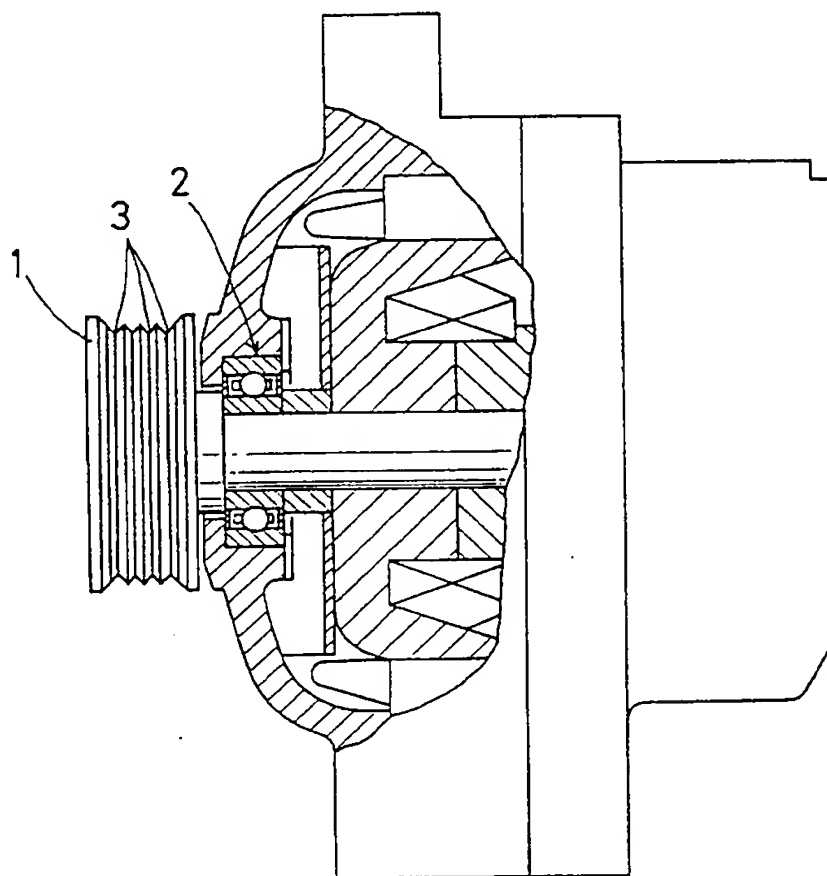


FIG. 2

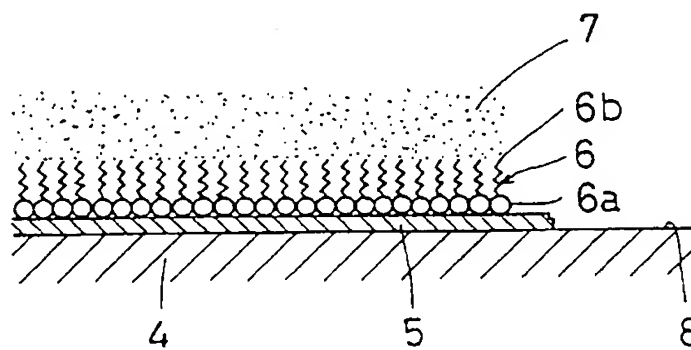


FIG. 3

